УДК 544.723

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ФАЗ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТАМИ МЕТАЛЛОВ

М.А. Гавриленко*, А.С. Боев

*Томский государственный университет
Томский политехнический университет
E-mail: n_gavrilenko@mail.ru

Оценена комплексообразовательная способность ионов никеля, меди, железа и цинка в составе ацетилацетонатного комплекса с органическими сорбатами и полиэтиленгликолевой стационарной фазой для газовой хроматографии. Рассчитаны эффективная теплота сорбции и чистая теплота сорбции, константы устойчивости в комплексообразовании с металлом между сорбатом и нуклеофильными фрагментами полимерных стационарных фаз.

Постоянный интерес к использованию материалов, модифицированных соединениями металлов, применяемых в качестве сорбентов для газо-жидкостной хроматографии, связан с их способностью к селективному разделению большого числа органических соединений [1–4]. Разделение осуществляется за счет донорно-акцепторных взаимодействий, π-комплексообразования и, как следствие, селективного образования нестабильных комплексов, константы устойчивости которых возможно оценить хроматографическим методом [5–7]. Кроме того, существует конкуренция в комплексообразовании с металлом между сорбатом и нуклеофильными фрагментами полимерных стационарных фаз [8].

В настоящей работе представлены результаты по оценке комплексообразовательной способности ионов никеля, меди, железа и цинка в составе ацетилацетонатного комплекса с органическими сорбатами и полиэтиленгликолевой стационарной фазой для хроматографических методов анализа.

Экспериментальная часть

Разделение осуществляли на хроматографе "Shimadzu GC-14B", оборудованном сплит-системой, пламенно-ионизационным детектором и стеклянными колонками ID 2 м×3 мм. В качестве газа-носителя использовали гелий квалификации "ч", подаваемый со скоростью 40 $см^3$/мин. Используемые реагенты соответствовали стандарту «ч.д.х.». Все разделения проводили в изотермическом режиме в интервале температур от 80 до 150 °C с шагом в 10 °C.

Синтез фаз проходил по стандартным методикам получения комплексов металлов [9]. Соответствие синтезированных комплексов проверено элементным анализом и по эталонным ИК-спектрам базы данных NIST [10].

Результаты и их обсуждение

Бинарные фазы с ацетилацетонатами металлов имеют аналитическое значение, поскольку, являясь

кислотами Льюиса, способны формировать комплексы различной степени устойчивости с электронодонорными веществами, что используется для разделения органических веществ в газовой и жидкостной хроматографии [11–14]. Использование набора тестовых веществ по Роршнайдеру позволяет оценить комплексообразовательную способность и, в некоторой мере, доступность ионов металла ацетилацетонатного комплекса в составе бинарной фазы с полиэтиленгликолем и их вовлеченность в координационные взаимодействия. Впервые это было продемонстрировано на примере использования для характеристики бентонов набора: пентан, о-ксилол, циклогексан [15]. Применение в качестве тестовых веществ бензола, этанола, бутанона-2, 1-нитропропана и пиридина позволяет оценить полярность фазы по отношению к определенным типам межмолекулярных взаимодействий. Для оценки способности фазы к селективным взаимодействиям оценены эффективная теплота сорбции, характеризующая удерживание сорбатов (ΔH^0) и чистая теплота сорбции, связанная с взаимодействием вещества непосредственно со стационарной фазой (ΔH_S). Разность между ($\Delta H^0 - \Delta H_S$) представляет собой величину теплоты адсорбции на границах раздела фаз в хроматографической системе.

Расчет эффективной теплоты сорбции проводили по уравнению $\ln V_g^T = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \text{const}$, где V_g^T – удельный удерживаемый объем сорбата при заданной температуре. Чистую теплоту сорбции рассчитывали как $\ln K_l = -\frac{\Delta H_S}{RT} + \text{const}$, где K_l – коэффициент распределения сорбата в системе газ – стационарная фаза [16], R – универсальная газовая постоянная; R=8,134 Дж/(моль·К).

Таблица 1. *Эффективная ΔH^0 и чистая ΔH_S теплоты сорбции для тестовых соединений Роршнайдера на полиэтиленгликолевой фазе ПЭГ 4М и сквалане, модифицированных ацетилацетонатами Ni, Cu, Fe и Zn, при различных массовых соотношениях, кДж/моль*

Фаза	Доля комплекса	н-Пентен		Бензол		Этанол		Бутанон-2		Нитропропан		Пиридин	
		ΔH_S	ΔH^0	ΔH_S	ΔH^0	ΔH_S	ΔH^0	ΔH_S	ΔH^0	ΔH_S	ΔH^0	ΔH_S	ΔH^0
$Ni(acac)_2$ ПЭГ 4М	1:9	4,87	14,53	16,50	21,26	15,37	20,77	15,64	21,38	13,79	21,67	11,92	21,53
	3:7	4,13	13,34	14,66	24,80	12,72	24,23	13,05	24,91	11,51	25,76	9,96	25,11
	1:1	3,56	11,84	12,54	26,09	10,75	25,49	10,94	26,32	9,72	26,87	8,31	26,42
	7:3	3,21	10,42	10,10	28,70	8,48	28,04	8,76	28,83	7,85	29,65	6,68	29,06
	9:1	2,47	8,36	7,56	29,58	5,13	28,90	6,44	31,67	5,84	33,06	4,97	32,29
$Ni(acac)_2$ Сквалан	1:9	3,95	10,75	11,48	18,86	10,05	18,20	9,61	18,99	7,97	19,36	6,47	19,18
	3:7	3,30	9,72	10,04	21,96	8,19	21,24	7,90	22,15	6,55	22,69	5,32	22,38
	1:1	2,93	8,60	8,56	23,12	6,90	22,34	6,60	23,35	5,51	23,86	4,43	23,54
	7:3	2,41	7,72	7,03	25,43	5,55	24,58	5,39	25,45	4,53	26,43	3,63	25,90
	9:1	2,07	6,14	5,22	26,21	3,98	25,33	3,93	27,44	3,35	28,93	2,68	28,34
$Cu(acac)_2$ ПЭГ 4М	1:9	5,62	16,77	16,83	22,05	13,85	21,08	12,45	22,28	9,70	22,84	7,41	22,57
	3:7	4,53	14,64	14,22	25,73	10,90	24,59	9,88	26,00	7,70	26,91	5,89	26,33
	1:1	4,08	13,57	12,70	27,06	9,62	25,87	8,65	27,35	6,79	27,98	5,13	27,70
	7:3	3,12	10,31	8,83	29,77	6,55	28,46	5,98	29,58	4,73	31,12	3,56	30,47
	9:1	2,23	7,54	6,02	30,68	4,32	29,33	4,01	31,42	3,22	33,45	2,41	32,85
$Cu(acac)_2$ Сквалан	1:9	4,71	12,83	12,10	18,05	9,36	17,28	7,91	18,24	5,80	18,61	4,16	18,47
	3:7	3,94	11,61	10,60	21,06	7,64	20,16	6,51	21,28	4,77	21,82	3,43	21,54
	1:1	3,54	10,38	9,13	22,15	6,50	21,21	5,50	22,27	4,05	23,39	2,88	22,68
	7:3	2,86	9,16	7,37	24,37	5,14	23,33	4,41	24,45	3,28	26,00	2,32	24,93
	9:1	2,47	7,33	5,51	25,12	3,71	24,05	3,24	26,36	2,44	28,43	1,72	27,26
$Zn(acac)_2$ ПЭГ 4М	1:9	4,24	12,64	11,21	19,45	8,15	18,65	6,48	19,64	4,46	19,94	3,01	19,88
	3:7	3,44	11,12	9,54	22,69	6,46	21,76	5,18	22,92	3,57	23,26	2,41	23,19
	1:1	2,79	9,27	7,67	23,87	5,13	22,89	4,08	23,85	2,83	25,80	1,89	24,43
	7:3	2,37	7,69	5,82	26,26	3,81	25,18	3,08	26,52	2,15	28,66	1,43	26,83
	9:1	1,62	5,51	3,89	27,06	2,46	25,95	2,02	29,18	1,43	31,90	0,95	29,82
$Zn(acac)_2$ Сквалан	1:9	4,13	11,24	9,37	17,69	6,40	16,98	4,78	17,86	3,10	18,16	1,96	18,07
	3:7	3,40	10,01	8,07	20,64	5,14	19,81	3,87	20,79	2,51	21,14	1,59	21,08
	1:1	3,03	8,88	6,90	21,72	4,34	20,84	3,24	21,76	2,11	23,44	1,33	22,19
	7:3	2,40	7,69	5,47	23,88	3,37	22,93	2,56	23,96	1,68	26,08	1,05	24,39
	9:1	2,13	6,72	4,19	24,61	2,50	23,63	1,92	26,23	1,28	28,98	0,80	27,10
$Fe(acac)_3$ ПЭГ 4М	1:9	5,03	15,02	11,77	21,22	7,56	20,39	5,31	21,41	3,23	21,81	1,93	24,65
	3:7	4,17	13,48	10,22	24,75	6,12	23,79	4,33	24,87	2,64	25,33	1,57	25,26
	1:1	3,63	12,07	8,82	26,03	5,22	25,02	3,66	26,17	2,24	28,09	1,32	26,58
	7:3	3,28	10,64	7,11	28,63	4,13	27,53	2,94	28,52	1,81	31,20	1,07	29,23
	9:1	2,49	8,44	5,27	29,51	2,95	28,37	2,13	31,11	1,34	34,73	0,78	32,48
$Fe(acac)_3$ Сквалан	1:9	3,79	10,32	7,60	17,89	4,59	17,19	3,03	18,06	1,73	18,34	0,97	18,27
	3:7	3,17	9,34	6,66	20,88	3,75	20,09	2,49	21,00	1,43	21,37	0,80	21,31
	1:1	2,78	8,17	5,61	21,96	3,12	21,10	2,06	22,05	1,19	23,70	0,66	22,43
	7:3	2,25	7,21	4,53	24,15	2,47	23,21	1,65	24,17	0,96	26,40	0,53	24,66
	9:1	1,95	5,77	3,38	24,89	1,78	23,92	1,21	26,37	0,71	29,31	0,39	27,41

Неравномерное увеличение теплоты абсорбции при возрастании доли комплекса в системе связано с увеличением доли хемосорбции. Однако, это увеличение непропорционально содержанию хелата, что является следствием конкуренции между полимером и сорбатом за координацию с ионом металла и снижением абсорбции внутрь фазы при снижении доли полимера. В табл. 1 приведены средние значения теплот сорбций, полученные из четырех измерений. Стандартное отклонение среднего $\bar{S}_r$<0,16.

Эффективная теплота растворения сорбатов заметно выше, что объясняется присутствием значительной доли адсорбционных взаимодействий на границе газ – стационарная фаза и стационарная фаза – поверхность сорбента. Подтверждением последнему являются близкие значения этих величин для неполярного *н*-декана, удерживаемого за счет неспецифических дисперсионных взаимодействий. По разности эффективной и чистой теплот сорбции была оценена доля адсорбционных взаимодействий, которая составила от 45 до 86 %.

Снижение сорбционной активности хелата металла к специфически сорбируемому компоненту при увеличении доли полимерного компонента в фазе позволяет говорить о конкурентном механизме замещения лиганда во внешней сфере комплекса. Поскольку основой комплексообразовательной газовой хроматографии служит образование хемосорбционных неустойчивых комплексов, то наличие постоянной конкуренции со стороны функциональных групп полимера при смешении фаз способно сильно изменить хроматографические и сорбционные свойства фазы по отношению к веществам с аналогичным типом взаимодействия.

Фаза с полиэтиленгликолем молекулярной массой 400 ед (ПЭГ 4М) является наиболее типичной из рассмотренных модифицированных фаз и проявляет наибольшую склонность к взаимодействию со спиртами (донорно-акцепторному механизму взаимодействия), ароматическими соединениями (π-комплексообразование) и азотсодержащим гетероциклам (дативный механизм комплексообразования). Поскольку для полярных (в т.ч. полиэтиленгликолевых) фаз характерно специфическое взаимодействие со спиртами и веществами, содержащими π-связи, то представляет интерес расчет констант комплексообразования для нестабильных хроматографических комплексов с целью уточнения селективных свойств исследованных фаз, вызванных их модифицированием.

Константу устойчивости комплекса определяли по формуле $K=\frac{C_{AB}}{C_A\cdot C_B}$, константу равновесия процесса комплексообразования $K_0=K\cdot N/\gamma^\infty$, где N – число молей растворителя в 1 л, $\gamma^\infty=\frac{NRT}{P_0H_0}$, H_0 – коэффициент распределения сорбата при использовании чистого растворителя, P_0 – давление системы, атм [17].

Константа устойчивости, табл. 2, во всех случаях выше константы комплексообразования поскольку включает межмолекулярные взаимодействия с полимером. Это видно на примере сравнения со скваланом, где эти константы сопоставимы по величине. С ростом температуры константа устойчивости уменьшается в 2...4 раза, что связано с увеличением подвижности фрагментов полимерной цепи и снижением стабильности нестойких комплексов сорбатов с фазой. Константа комплексообразования сорбата с металлом уменьшается незначительно и связана с изменением температуры.

Для оценки взаимодействия между ацетилацетонатами металлов и полимером в бинарной фазе рассчитаны тепловые эффекты смешения по н-пентану и энтальпию сорбции по пентену-1 для фаз с различной массовой долей комплекса. Тепловой эффект смешения комплекса с полимерным компонентом фазы определяется свободной энергией смешения E, определяемой по формуле

$$\ln V_g^T=\sum_{i=1}^{n}C_i\ln V_{g_i}^T+\frac{E}{RT},$$

причем зависимость абсолютных удерживаемых объемов V_g^T от состава бинарной смешанной фазы с концентрацией компонентов в массовых долях C_i соблюдается для неспецифически сорбируемых компонентов [15]. На рисунке представлены графики изменения свободной энергии смешения и энтальпии сорбции *н*-пентана и пентена-1 соответственно на полимерных фазах, модифицированных ацетилацетонатом меди.

Таблица 2. *Температурная зависимость констант устойчивости комплексов сорбатов с Ni(acac)$_2$ в ПЭГ различной молекулярной массы (K_0/K)*

Полимер	T, °C	Пентен-1	Бензол	Этанол	Бутанон-2	Нитропропан	Пиридин
Сквалан	80	0,34/0,38	0,44/0,55	0,49/0,64	0,58/0,88	0,67/1,1	0,77/1,35
	100	0,30/0,35	0,37/0,35	0,44/0,64	0,53/0,67	0,60/0,89	0,73/1,12
	120	0,29/0,35	0,24/0,27	0,40/0,57	0,48/0,64	0,55/0,72	0,60/0,88
ПЭГ 400	80	0,34/6,2	0,37/6,8	0,50/7,1	0,64/7,3	0,71/7,7	0,78/8,1
	100	0,31/4,3	0,32/5,3	0,47/5,5	0,57/6,1	0,64/6,5	0,72/7,5
	120	0,27/3,1	0,25/3,9	0,41/4,2	0,53/5,0	0,61/5,8	0,65/6,0
ПЭГ 4М	80	0,35/5,0	0,39/5,2	0,51/6,9	0,60/7,2	0,65/7,8	0,74/8,3
	100	0,28/3,5	0,30/4,2	0,45/4,8	0,54/5,3	0,58/5,8	0,65/6,6
	120	0,22/2,2	0,30/2,6	0,37/3,1	0,42/4,5	0,47/4,8	0,59/5,5
ПЭГ 20М	80	0,32/3,5	0,38/4,3	0,46/4,7	0,55/5,4	0,63/5,9	0,70/6,5
	100	0,28/2,9	0,35/3,2	0,42/3,8	0,50/4,6	0,60/5,2	0,64/5,9
	120	0,25/1,5	0,31/2,1	0,37/2,7	0,43/3,2	0,52/3,7	0,58/4,1

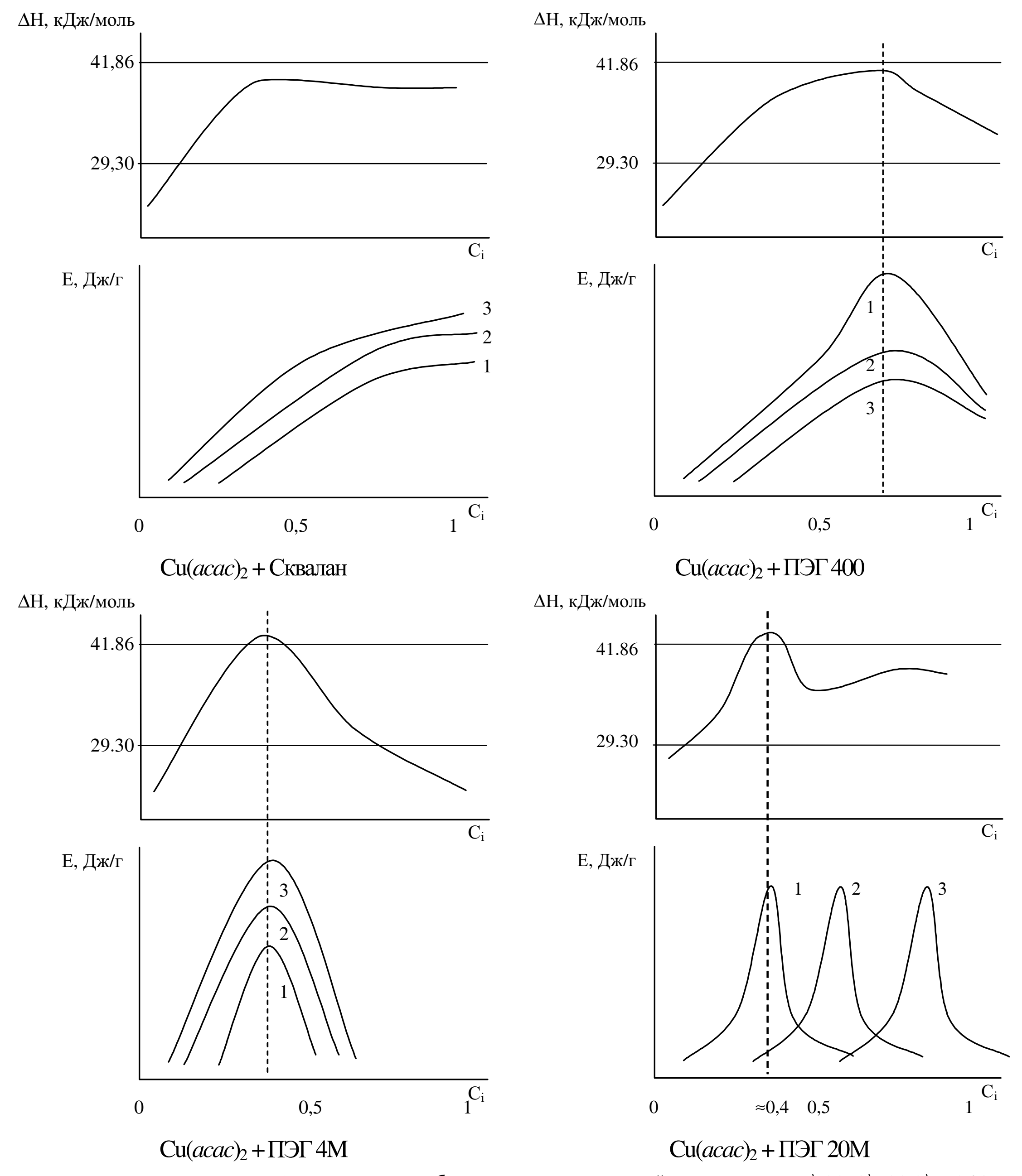


Рисунок. *График зависимости ΔH и E от состава бинарных систем: верхний ряд – гептен-1: 1) 80; 2) 100;3) 150 °С; нижний ряд н-пентан: 1) 80; 2) 100; 3) 150 °С*

Растворение сорбатов сопровождается поглощением тепла и увеличением энтальпии. Присутствие такого механизма указывает на образование сравнительно стабильных структур и, возможно, химическое взаимодействие между комплексами металла и полимерной фазой.

Зависимости ΔE и ΔH от C_i, показанные на рисунке, позволяют объединить исследованные фазы в две группы по механизму смешивания.

Первая группа, смешанные фазы со слабым взаимодействием между компонентами, которое позволяет проявить локальную структурированность фаз. Сюда относятся фазы ПЭГ 400 со всеми исследованными комплексами и ПЭГ 4М с ацетилацетонатами цинка и железа. На графиках энергий эти комплексы имеют скошенный подъем в сторону увеличения доли комплекса металла в фазе. Максимум энергии смешения у фазы с ПЭГ 400 достигается медленнее, чем с ПЭГ 4М и ПЭГ 20М. Данный максимум является показателем такого соотношения компонентов фазы, при котором возможно максимальное структурирование фазы в процессе смешивания и взаимного растворения. Таким образом, наличие максимума свидетельствует о существовании в смешанной фазе локальных или более крупных упорядоченных структур, а его высота характеризует их устойчивость. В первой группе наблюдаются небольшие несимметричные размытые максимумы. Это свидетельствует о некотором ди-

апазоне существования упорядоченных структур, что характерно для коллоидных систем. Вероятно, такие структуры, формируемые через слабые координационные взаимодействия и водородные связи.

Вторая группа включает ПЭГ 20М со всеми комплексами металлов и ПЭГ 4М с ацетилацетонатами меди и никеля. Образование упорядоченных структур в достаточно узком диапазоне концентраций комплекса связано с координацией кислородсодержащих фрагментов полиэтиленгликоля и, вероятно, соответствует механизму образования макрохелатов. При этом, более размытые пики на графиках энергии смешения и сорбции для ПЭГ 4М могут соответствовать образованию внутреннего макрохелата, а четко выраженные пики для ПЭГ 20М скорее всего соответствуют межмолекулярным макрохелатам с координацией ионом металла в ацетилацетонате двух полимерных цепей. В некоторой степени это подтверждается более размытыми формами пика для ацетилацетонатов цинка и железа, менее способным к координации одновременно двух внешнесферных лигандов и реализующих координацию по механизму образования внутренних макрохелатов.

Фазы со скваланом показывают соответствие аддитивно смешанным бинарным системам. Энергия смешения остается небольшой и практически постоянной, что указывает на отсутствие координационных взаимодействий между компонентами. Это подтверждается и их хроматографическими свойствами. Энергия сорбции возрастает с увеличением доли комплекса металла и не имеет максимума.

Выводы

Модифицированный полиэтиленгликоль ПЭГ 400 уменьшает структурирование при повышении температуры. Вероятно, увеличение внутренней энергии способствует росту энтропии системы, и из слабоструктурированной она становится хаотичной, подобной фазе со скваланом. Полученные результаты позволяют предположить коллоидный механизм смешения фазы с координацией молекул полимера вокруг иона металла в ацетилацетонате. Модифицированный полиэтиленгликоль ПЭГ 4М способен к структурированию в достаточно широком диапазоне от 30 до 60 мас. % комплекса в полимере, причем это структурирование сохраняется во всем исследованном диапазоне температур. Наиболее структурированными представляются фазы с ПЭГ 20 М. Зависимости энергии смешения ацетилацетонатов всех металлов и ПЭГ от содержания комплексов имеют ярко выраженные максимумы при концентрации 40 мас. % комплекса в полимере. По-видимому, такое соотношение позволяет достигать стабильности структуры в фазе. Дальнейшее увеличение содержания комплекса в фазе заполняет ее дополнительными сшивками внутри абсорбционного слоя, что приводит к локальным неоднородностям в структуре. Появление второго экстремума связано с фазовым переходом и изменением внутренней структуры фазы. В этом случае, при повышении температуры, структурирование достигается при большем содержании комплекса в бинарной фазе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Toussaint B., Duchateau A.L., Van der Wal S., Albert A. e.a. Determination of the enantiomers of 3-tert.-butylamino-1,2-propanediol by high-performance liquid chromatography coupled to evaporative light scattering detection // J. Chromatogr. A. – 2000. – V. 890. – P. 239–249.
2. Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А. Комплексообразование с участием хелатов металлов на границе раздела фаз в газовой хроматографии // Журн. коорд. химии. – 2002. – Т. 28. – № 10. – Р. 783–800.
3. Bazylak G., Maslowska J. Helically distorted nickel(II) complexes as eluent components in enantiomeric resolution of alkylamines by reversed phase high-performance liquid-chromatography // Analysis. – 1992. – V. 20. – № 10. – P. 611–617.
4. Kowalski W.J. Complexation gas chromatography of aliphatic nucleophilies on capillary columns coated with a stationary phase containing the chiral organic chelates of europium // Chem. Anal. – 1995. – V. 40. – № 5. – P. 715–721.
5. Gonzalez F.R. Application of capillary gas chromatography to studies on solvation thermodynamics // Chromatography. – 2004. – V. 1037. – № 1–2. – P. 233–253.
6. Cadogan D.F., Sawyer D.T. Gas chromatographic studies of surface complexes formed by aromatic molecules with lanthanum chloride on silica gel and graphon // Anal. Chem. – 1971. – V. 43. – № 7. – P. 941–943.
7. Schurig V. Relative stability constants of olefin-rhodium (II) vs. olefin-rhodium (I) coordination as determined by complexation gas chromatography // Inorg. Chem. – 1986. – V. 25. – P. 945–949.
8. Shepherd R.E. Chromatographic and related electrophoretic methods in the separation of transition metal complexes or their ligands // Coordination Chemistry Reviews. – 2003. – V. 247. – № 1–2. – P. 147–184.
9. Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А. Применение внутрикомплексных соединений в газовой хроматографии. – СПб.: СпецЛит, 2003. – 140 с.
10. NIST Standard Reference Database № 69. – March. – 2003. Release http://webbook.nist.gov/chemistry/
11. Memon S.A., Memon A.A., Bhanger M.I., Khuhawar M.Y. Thermodynamic study of the tetradentate keto-amine nickel(II) complexes as stationary phases for gas chromatography // J. Chem. Soc. of Pakistan. – 1997. – V. 19. – № 4. – P. 296–300.
12. Metcalfe C., Adams H., Haq I., Thomas J.A. A ruthenium dipyridophenazine complex that binds preferentially to GC sequences // Chem. Comm. – 2003. – № 10. – P. 1152–1153.
13. Aguilar C., Janssen H.-G., Cramers C.A. On-line coupling of equilibrium-sorptive enrichment to gas chromatography to determine low-molecular-mass pollutants in environmental water samples // J. Chromatogr. A. – 2000. – V. 867. – P. 207–218.
14. Kataoka H., Lord H.L., Pawliszyn J. Applications of solid–phase microextraction in food analysis // J. Chromatogr. A. – 2000. – V. 880. – P. 35–62.
15. Suprynowicz Z., Waksmundzki A., Rudzinski W., Rayss J. Investigations of the retention mechanism in gas-liquid partition chromatography // Chromatography. – 1974. – V. 91. – P. 67–77.
16. Березкин В.Г. Газо-жидко-твердофазная хроматография. – М.: Химия, 1986. – 111 с.
17. Генкин А.Н., Богуславская Б.И. Об определении констант устойчивости комплексов углеводородов состава С4–С5 с нитратом серебра методом газо-жидкостной хроматографии // Нефтехимия. – 1965. – Т. 5. – № 6. – С. 897–901.